



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104795592 B

(45)授权公告日 2017.09.01

(21)申请号 201510200961.1

H01M 10/0565(2010.01)

(22)申请日 2015.04.24

H01M 10/0587(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 王敏

申请公布号 CN 104795592 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(73)专利权人 清华大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽大
学城清华校区

(72)发明人 康飞宇 柳明 周栋 贺艳兵

李宝华 游从辉 杜鸿达 杨全红

(74)专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事

务所(普通合伙) 44248

代理人 彭益宏

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2010.01)

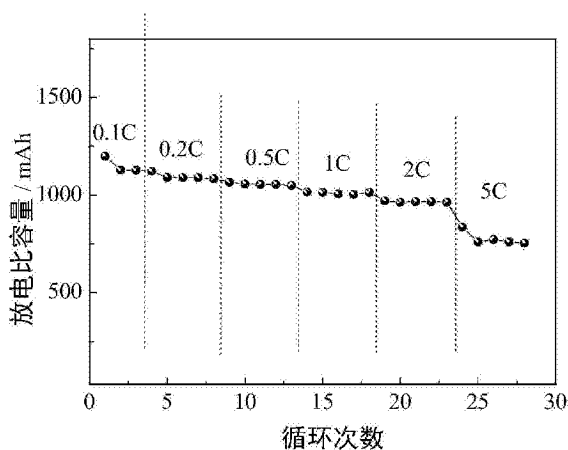
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种聚合物锂硫电池及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种聚合物锂硫电池及其制备方法,所述聚合物锂硫电池包括:正极:硫基活性物质、导电剂、粘结剂;负极:活性物质、导电剂、粘结剂;电解质:采用聚合物电解质,包括固体溶剂和液体溶剂组合、锂盐、交联单体和引发剂。本发明制备的聚合物锂硫电池能量密度高、安全性能高、化学性能稳定、生产成本低、在充放电过程中具有较少的极化,而且容量保持稳定,具有很好的应用前景。



1. 一种聚合物锂硫电池,其特征在于,包括:

正极: 硫基活性物质、导电剂、粘结剂;

负极: 活性物质、导电剂、粘结剂;

电解质: 采用聚合物电解质,所述聚合物电解质包括固/液溶剂、锂盐、交联单体和引发剂;

所述交联单体包括如下结构:  或 , 其中R1、R2为碳原子数1-20的直链烷基链、含有醚氧键的直链烷基链、含有侧基的烷基链和含有单苯环的链段的其中一种,其中n≥2;

所述聚合物电解质按重量百分比,所述交联单体为0.5-20%;所述引发剂为0.001-5%;所述锂盐为1-20%,余量为固/液溶剂;

所述固/液溶剂由固体溶剂和液体溶剂组成;所述液体溶剂采用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚和1,3-二氧戊环中的至少一种;所述固体溶剂采用碳酸二苯酯、二碳酸二叔丁酯、丙二腈、丁二腈、十八烷腈和间苯二甲腈中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的聚合物锂硫电池,其特征在于,所述正极中,按重量百分比,硫基活性物质占整个正极极片的70-99%;导电剂占整个正极极片的0.5-20%;粘结剂占整个正极极片的0.5-20%。

3. 如权利要求1所述的聚合物锂硫电池,其特征在于,所述负极中,按重量百分比,活性物质占整个负极极片的70-100%;导电剂占整个负极极片的0.5-20%;导电剂占整个负极极片的0.5-20%。

4. 如权利要求1所述的聚合物锂硫电池,其特征在于,所述正极中,所述正极硫基活性物质为单质硫、多硫化物、有机硫化物及硫碳复合材料中的至少一种;导电剂采用乙炔黑、导电炭黑、科琴黑、导电石墨、石墨烯、碳纳米管中的至少一种;粘结剂采用聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、聚烯烃、聚氨酯、丁苯橡胶、丙烯腈多元共聚物中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的聚合物锂硫电池,其特征在于,所述锂盐采用六氟磷酸锂、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二草酸硼酸锂、三(五氟乙基)三氟磷酸锂中的至少一种。

6. 一种制备如权利要求1所述的聚合物锂硫电池的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤A: 固态聚合物电解质前驱体的制备: 将交联单体、锂盐、引发剂加入固/液溶剂后混合均匀,制得固态聚合物电解质前驱体;

步骤B: 将隔膜、正极膜片与负极膜片在手套箱组装成裸电芯之后,入壳或袋,得到待注液电芯;

步骤C: 将步骤A制得的固态聚合物电解质前驱体注入待注液电芯后封口,

待膜片充分浸润后,于0.1-10Pa、50-100℃下加热2-24小时引发单体聚合,原位合成固态聚合物电解质,依次进行化成、整形、除气工序后,制备得到成型后的电池。

一种聚合物锂硫电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物锂硫电池制造技术领域,尤其涉及一种新型聚合物电池及其应用。

背景技术

[0002] 人类现代生活离不开可移动的化学电源,锂离子电池由于具有环境友好、工作电压高、比容量大和循环寿命长等优点而广泛应用于各类小型便携式装置中,成为当今世界极具发展潜力的新型绿色化学电源。然而,随着生活品味的提高,人们对移动用电器提出了更高的要求:更轻、更薄、更小、更持久;因此作为这些移动电源的供电单元,对锂离子电池的要求也相应增加。然而传统形式的锂离子电池已经难以满足人们对于化学电源的各项要求,高能量密度的下一代锂离子电池正处于广泛开发的热潮当中,锂硫电池做为被产业界及学术界看好的新一代锂离子电池逐渐被人们所青睐。但锂硫电池在开发过程中所曝露出来的诸多问题也急需解决:比如,硫做为正极活性物质其较低的电子电导率、循环过程中中间产物多硫化物的溶解、另外,硫电极在嵌脱锂过程中的体积变化都是制约锂硫电池发展的主要原因。

[0003] 近些年来,为了解决上述问题,人们制备多维度、多尺度的新型碳材料与硫进行匹配。虽然新型碳硫复合材料能够有效提高硫的电子电导率,并在一定程度上抑制多硫化物的溶解,但纳米级新型碳材料制备工艺复杂,且降低了整体硫电极的能量密度。因此,其它提高锂硫电池性能的方法在逐渐开发当中。Wang [ChemElectroChem, 2015, 2 (1) : 22-36.] 等人认为在锂硫电池中采用聚合物电解质能够有效抑制多硫化物溶解,从而减少循环过程中的硫损失以及多硫化物溶解之后在负极表面反复生成的硫化锂等物质。但传统锂电池普遍使用的聚合物电解质其电导率低、制备工艺复杂以及在与硫电极匹配时较差的界面相容问题都成为聚合物锂硫电池开发中的技术难点。

[0004] 采用原位聚合的方法将电解质与电极进行匹配能够有效降低电池内部界面阻抗问题,但电导率低仍然是聚合物电解质在锂硫电池中应用的主要问题。因此,如何在提高聚合物电解质的电导率同时兼顾界面相容问题,开发出性能稳定、高功率密度、高能量密度的聚合物锂硫电池,是锂硫电池领域内的重要课题,也是目前锂硫电池商业化发展亟待解决的技术难题。

发明内容

[0005] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种性能稳定、高功率密度、高能量密度的聚合物锂硫电池。

[0006] 一种聚合物锂硫电池,包括:

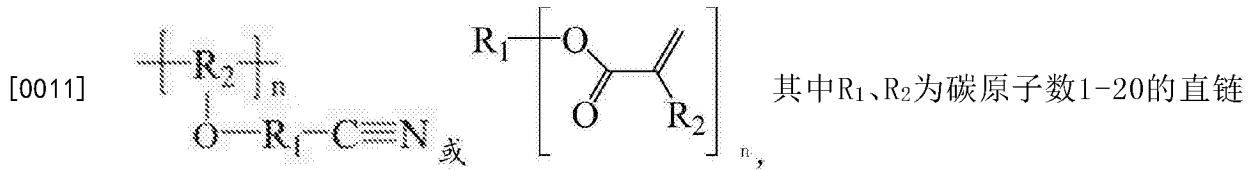
[0007] 正极:硫基活性物质、导电剂、粘结剂;

[0008] 负极:活性物质、导电剂、粘结剂;

[0009] 电解质:采用聚合物电解质,包括固体溶剂和液体溶剂组合、锂盐、交联单体和引

发剂;

[0010] 所述交联单体包括如下结构:



烷基链、含有醚氧键的直链烷基链、含有侧基的烷基链和含有单苯环的链段的其中一种,其中n≥2。该交联单体采购于杜邦公司。

[0012] 优选地,所述聚合物电解质其特征在于,按重量百分比,所述交联单体为0.5-20%;所述引发剂为0.001-5%;所述锂盐为1-20%,余量为固/液溶剂。

[0013] 优选地,所述正极中,按重量百分比,硫基活性物质占整个正极极片的70-99%;导电剂占整个正极极片的0.5-20%;粘结剂占整个正极极片的0.5-20%。

[0014] 优选地,所述负极中,按重量百分比,活性物质占整个负极极片的70-100%;导电剂占整个负极极片的0.5-20%;

[0015] 优选地,所述正极中,所述正极硫基活性物质为单质硫、多硫化物(Li₂S_n)、有机硫化物及硫碳复合材料中的至少一种;导电剂采用乙炔黑、导电炭黑、科琴黑、导电石墨、石墨烯、碳纳米管中的至少一种;粘结剂采用聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、聚烯烃、聚氨酯、丁苯橡胶、丙烯腈多元共聚物中的至少一种。

[0016] 优选地,所述负极中的活性物质采用金属锂,或嵌锂复合物、金属锂或预锂化石墨、嵌锂硅碳复合材料、嵌锂锡碳复合材料中的至少一种;导电剂采用乙炔黑、导电炭黑、科琴黑、导电石墨、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

[0017] 优选地,所述固/液溶剂为固体溶剂和液体溶剂的混合物;所述液体溶剂采用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚和1,3-二氧戊环中的至少一种;所述固体溶剂:碳酸乙烯酯、碳酸二苯酯、二碳酸二叔丁酯、丙二腈、丁二腈、十八烷腈和间苯二甲腈中的至少一种。

[0018] 优选地,所述锂盐采用六氟磷酸锂、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、二草酸硼酸锂、三(五氟乙基)三氟磷酸锂中的至少一种。

[0019] 相应的,本发明还提供一种聚合物锂硫电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0020] 步骤A:固态聚合物电解质前驱体的制备:将交联单体、锂盐、引发剂加入固/液溶剂后混合均匀,制得固态聚合物电解质前驱体;

[0021] 步骤B:将隔膜、正极膜片与负极膜片在手套箱组装成裸电芯之后,入壳或袋,得到待注液电芯;

[0022] 步骤C:将步骤A制得的固态聚合物电解质前驱体注入待注液电芯后封口,待膜片充分浸润后,于0.1-10Pa、50-100℃下加热2-24小时引发单体聚合,原位合成固态聚合物电解质,依次进行化成、整形、除气工序后,制备得到成型后的电池。

[0023] 本发明制备的聚合物锂硫电池能量密度高、安全性能高、化学性能稳定、生产成本低、在充放电过程中具有较少的极化,而且容量保持稳定,具有很好的应用前景。

附图说明

[0024] 图1为本发明制备的聚合物电解质的外观照片。

[0025] 图2为本发明制备的聚合物电解质中,聚合单体中活性官能团数目与其电导率和首次可逆比容量之间的关系。单体数目占全部前驱体溶液总质量的5%。

[0026] 图3为本发明制备的聚合物电解质在空气气氛下的热失重曲线图。

[0027] 图4为本发明制备的聚合物锂硫电池在0.5C/0.5C电流密度下的循环性能。

[0028] 图5为本发明制备的聚合物锂硫电池在不同电流密度下的倍率性能。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图,对本发明的较优的实施例作进一步的详细说明:

[0030] 实施例1

[0031] 步骤1)按如下质量关系称取以下组分,按重量比,乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯:碳酸乙烯酯:碳酸二乙酯:碳酸甲乙酯:六氟磷酸锂:过氧化月桂酰=5:30:20:30:14.9:0.1。将碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、混合均匀,之后加入六氟磷酸锂,再将乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、过氧化月桂酰加入上述电解液制得聚合物电解质前驱体;

[0032] 步骤2)制备待注液电芯:按照重量比,纳米硫粉:乙炔黑:聚偏氟乙烯为70:25:5的比例称取正极极片材料;按照重量比,嵌锂石墨:乙炔黑:聚偏氟乙烯为90:5:5的比例称取负极极片材料,经过搅拌、涂覆、冷压、分条、焊接等工序得到待卷绕极片,之后再与隔离膜一起卷绕得到裸电芯,使用铝塑膜为包装袋进行顶侧封,之后在真空烘箱中进行烘烤。

[0033] 步骤3)将步骤A制得的聚合物电解质前驱体注入待注液电芯后封口,待膜片充分浸润后,于2Pa、80℃下加热4小时引发单体聚合,原位合成聚合物电解质,依次进行化成、整形、除气工序后,制备得到成型后的电池。

[0034] 实施例2

[0035] 步骤1)按如下质量关系称取以下组分,按照重量比,双季戊四醇六丙烯酸酯:乙二醇二甲醚:1,3-二氧戊环:基二(三氟甲基磺酸)亚胺锂:偶氮二异丁腈=3:40:40:30:14.9:0.1。将乙二醇二甲醚、1,3-二氧戊环混合均匀,之后加入基二(三氟甲基磺酸)亚胺锂,再将双季戊四醇六丙烯酸酯、偶氮二异丁腈加入上述电解液制得聚合物电解质前驱体;

[0036] 步骤2)制备待注液电芯:按照重量比,硫碳复合材料:碳纳米管:聚四氟乙烯为70:25:5的比例称取正极极片材料,经过搅拌、涂覆、冷压、分条、焊接等工序得到待卷绕极片,之后再与隔离膜及锂片一起卷绕得到裸电芯,使用铝塑膜为包装袋进行顶侧封,之后在真空烘箱中进行烘烤。

[0037] 步骤3)将步骤A制得的聚合物电解质前驱体注入待注液电芯后封口,待膜片充分浸润后,于0.5Pa、70℃下加热4小时引发单体聚合,原位合成固态聚合物电解质,依次进行化成、整形、除气工序后,制备得到成型后的电池。

[0038] 实施例3

[0039] 步骤1)按如下质量关系称取以下组分,按照重量比,丁二腈:丙烯腈取代聚乙烯醇:六氟磷酸锂:三氟化硼=75:10:14.9:0.1。将丁二腈于50℃下加热熔融,将丙烯腈取代聚乙烯醇、六氟磷酸锂、三氟化硼加入腈熔体后混合均匀,制得全固态聚合物电解质前驱

体；

[0040] 步骤2) 制备待注液电芯：按照有机硫化物：石墨烯：羧甲基纤维素钠为70：25：5的比例称取正极极片材料；按照嵌锂硅碳复合材料：石墨烯：羧甲基纤维素钠为90：5：5的比例称取负极极片材料，混经过搅拌、涂覆、冷压、分条、焊接等工序得到待卷绕极片，之后再与隔离膜一起卷绕得到裸电芯，使用铝塑膜为包装袋进行顶侧封，之后在真空烘箱中进行烘烤。

[0041] 步骤3将步骤A制得的聚合物电解质前驱体注入待注液电芯后封口，待膜片充分浸润后，于4Pa、80℃下加热24小时，原位合成固态聚合物电解质，依次进行化成、整形、除气工序后，制备得到成型后的电池。

[0042] 比较例1

[0043] 配制液态电解质：按如下质量比例关系称取以下组分待用：乙二醇二甲醚：1,3-二氧戊环=50：50，之后再加入基二(三氟甲基磺酸)亚胺锂，得到基二(三氟甲基磺酸)亚胺锂浓度为1mol/L的电解液。

[0044] 制备待注液电芯：以纳米硫粉为活性材料，再加入导电剂、粘接剂，经过搅拌、涂覆、冷压、分条、焊接等工序得到待卷绕极片，之后再与隔离膜及锂片一起卷绕得到裸电芯，使用铝塑膜为包装袋进行顶侧封，之后在真空烘箱中进行烘烤。

[0045] 注液及电芯成型：将上述电解液注入烘烤后的电芯中，静置直至电解质充分浸润整个膜片，再进行化成、整形、除气等工序，最终得到成型后的电池。

[0046] 将实施例1-3和对比例1进行如下测试：

[0047] 容量测试：在25℃环境中按如下流程对各实施例和比较例的电芯进行容量测试：静置3min；0.1C恒流放点至1.5V；静置3min；0.1C恒流充电至3.0V得到首次放电容量；静置3min之后完成容量测试。

[0048] 倍率测试：在25℃环境中按如下流程对各实施例和比较例的电芯进行倍率测试：

[0049] 穿钉测试：在25℃环境中按如下流程将各实施例和比较例的电芯满充：静置3min；0.1C恒流放电至1.5V，恒压充电至0.05C；之后将其固定于专门的穿钉夹具上，使用直径为2.5mm的铁钉，以10mm/s的速度穿过电芯中央，统计电芯着火数量；同时在穿钉的过程中，监控穿钉位置的升温曲线，记录未着火电芯升温曲线中的最大值 T_{max} 。

[0050] 性能如表1所示：

[0051] 表1

	能量密度 (Wh/kg)	穿钉实验 (通过/全部)
[0052] 实施例 1	340	5/5
实施例 2	360	4/5
实施例 3	330	5/5
比较例 1	283	2/5

[0053] 图1为本发明制备的聚合物电解质的外观照片，呈现为白色凝胶状；图2表明当前躯体溶液中单体比例一定时，其聚合物电解质电导率和首次可逆比容量随聚合单体中活性

官能团数目的增加而增大。

[0054] 本发明制备的聚合物锂硫电池, 聚合物电解质室温电导率可高达 10^{-2}S/cm , 首次充放电可逆容量达到 1150mAh/g ; 图3表明本发明制备的聚合物电解质在空气气氛下加热至 300°C 质量损失 11.5% , 与此相比常规电解液在 300°C 损失 46.2% , 表明凝胶聚合物电解质具有良好的热稳定性; 图4表明本发明制备的聚合物锂硫电池在 $0.5\text{C}/0.5\text{C}$ 电流密度下的充放电循环性能图, 300 次循环后容量几乎没有衰减, 电池极化小, 库伦效率可达 99% 以上, 图5为本发明制备的聚合物锂硫电池的倍率循环曲线图, 2C 电流密度下可逆容量仍能发挥 0.1C 下的 90% 以上, 5C 电流密度下可逆容量仍能发挥 0.1C 下的 60% 以上。

[0055] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明, 不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干简单推演或替换, 都应当视为属于本发明的保护范围。

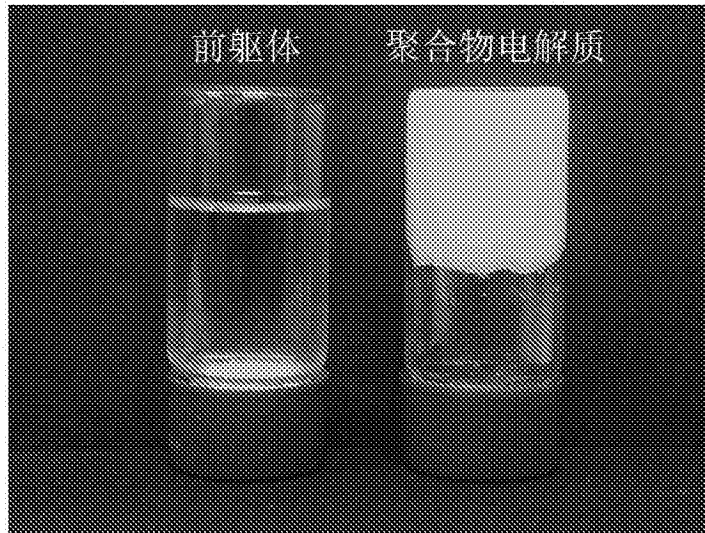


图1

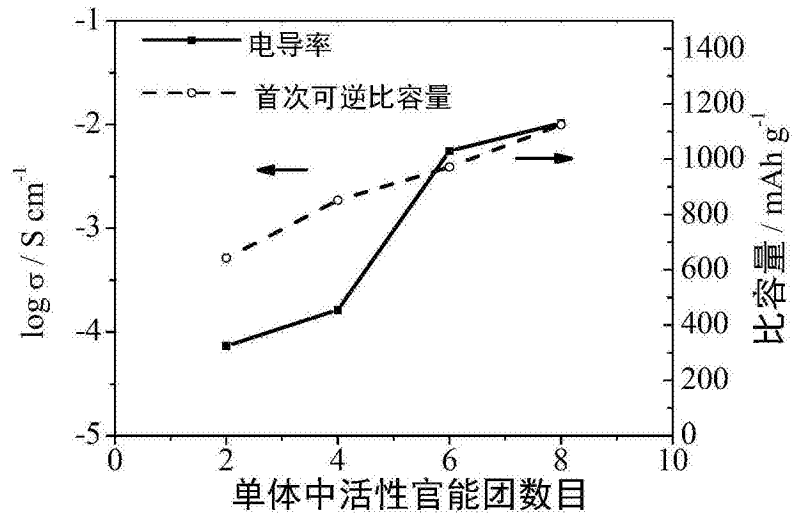


图2

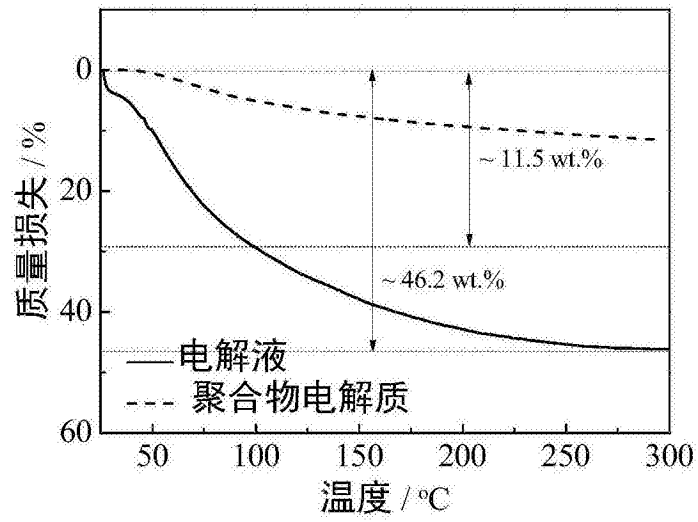


图3

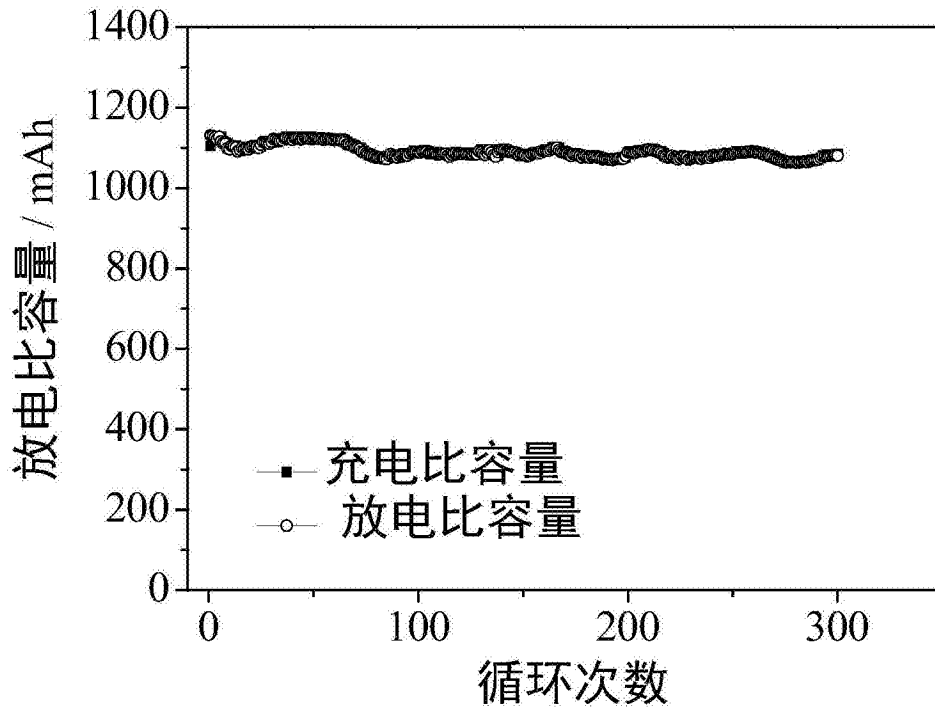


图4

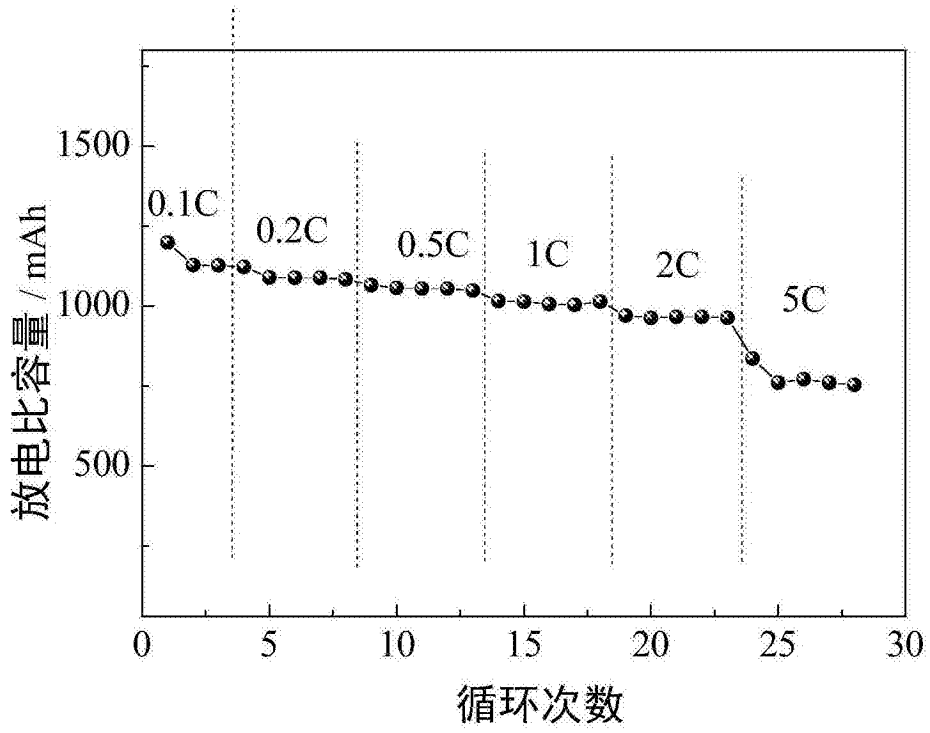


图5